

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005 年 9 月 29 日 (29.09.2005)

PCT

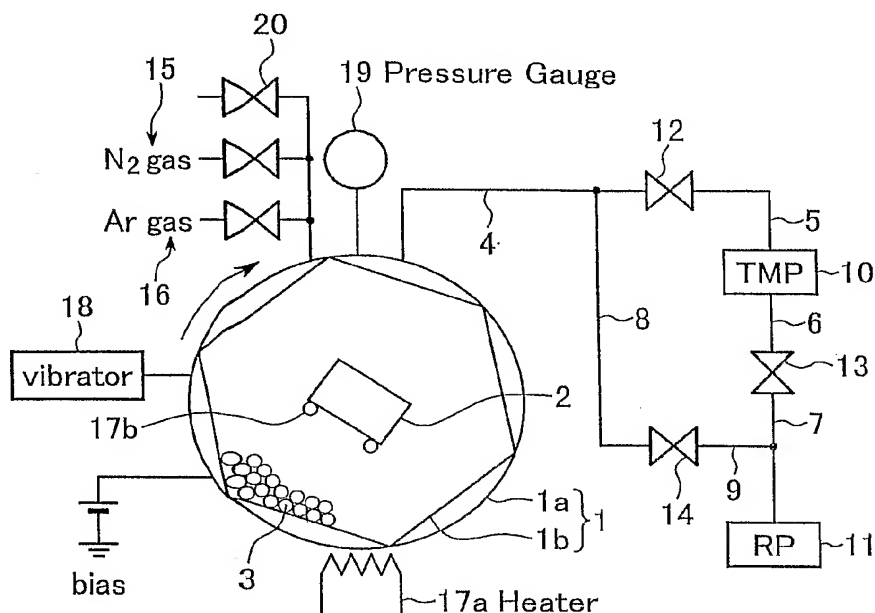
(10) 国際公開番号  
WO 2005/090630 A1

- (51) 国際特許分類: C23C 14/14, 14/34, B01J 37/02, H01M 4/88
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/005610
- (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 18 日 (18.03.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2004-082515 2004 年 3 月 22 日 (22.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ユーテック (YOUTEC CO., LTD) [JP/JP]; 〒2700156 千葉県流山市西平井956番地の1 Chiba (JP).
- (71) 出願人 および
- (72) 発明者: 阿部 孝之 (ABE, Takayuki) [JP/JP]; 〒9308555 富山県富山市五福3190 富山大学水素同位体科学研究センター内 Toyama (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 本多 祐二 (HONDA, Yuuji) [JP/JP]; 〒2700156 千葉県流山市西平井956番地の1 株式会社ユーテック内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 柳瀬 睦肇, 外 (YANASE, Mutsuyasu et al.); 〒1690075 東京都新宿区高田馬場1-20-10-203 進歩国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: FINE PARTICLE

(54) 発明の名称: 微粒子



(57) Abstract: A fine particle uniformly holding a substance having a catalytic influence on a surface. Sputtering is performed by agitating or rotating the fine particles (3) in a vacuum container (1), which has a polygon inner cross-section shape, by rotating the vacuum container (1), having a rotating axis almost vertical to the cross-section, and the surfaces of the fine particles (3) are coated with super-fine particles having a smaller particle diameter than that of the fine particle, or a thin film. The super-fine particle or the thin film is composed of at least a metal catalyst or an oxide catalyst or a composite catalyst.

[続葉有]

WO 2005/090630 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約: 触媒作用を有する物質を表面に均一に担持した微粒子を提供する。内部の断面形状が多角形を有する真空容器1を、断面に対して略垂直方向を回転軸として回転させることにより、該真空容器1内の微粒子3を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子3の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜が被覆する。超微粒子又は薄膜は金属触媒、酸化物触媒及び複合型触媒の少なくとも一つからなる。

## 明 細 書

## 微粒子

## 5 1. 技術分野

本発明は微粒子（例えば触媒性を有する微粒子）に関する。特に本発明は、従来と比べて不純物が混入しにくい方法によって薄膜等が表面に被覆された微粒子に関する。また本発明は、バレルスパッタリング法を用いた触媒の新規調製法及び新規触媒にも関連する。

10

## 2. 背景技術

触媒は、 $Al_2O_3$ 等の担体に活性金属等の触媒作用を有する物質を担持させることにより調製される。触媒の調製方法には、共沈法、混錬法、含浸法などがある（例えば非特許文献（西村陽一、高橋武重共著「工業触媒 技術革新を生む触媒」培風館、2002年9月9日、P. 72）参照）。共沈法は、  
15 活性金属等の物質の溶液と担体溶液を一緒に沈殿させることにより触媒を調製する方法である。混錬法は、活性金属の沈殿物と担体粉末を混合して練り合わせるにより触媒を調製する方法である。含浸法は、担体細孔内に活性成分溶液を浸み込ませることにより触媒を調製する方法である。

20

## 3. 発明の開示

触媒に不純物が混入している場合、触媒が被毒されやすくなり、触媒の活性が低下する。このためなるべく不純物が混入しにくい方法で触媒を調製することが望まれる。また、担体表面に担持された触媒材料の組成、配置、形状、大きさ等は、触媒作用の発現に極めて重要な要素であるが、従来の触媒  
25 調製法ではこれらを制御するのは困難であった。よってこれらを制御する手法を開発することが望まれる。

本発明は上記のような事情を考慮してなされたものであり、その目的は、

従来と比べて不純物が混入しにくい方法を用いて用いて薄膜等が表面に被覆された微粒子を提供することにある。また本発明は、担持される触媒の組成、配置、形状及び大きさを制御できる方法を用いて表面に触媒が被覆された微粒子を提供することにある。

5      上記課題を解決するため、本発明にかかる微粒子は、内部の断面形状が多角形を有する真空容器を、前記断面に対して略垂直方向を回転軸として回転させることにより、該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜が被覆された微粒子であって、

10      前記超微粒子又は前記薄膜は金属触媒、酸化物触媒及び複合型触媒の少なくとも一つからなることを特徴とする。

この発明によれば、真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に金属触媒等を被覆する。従って従来と比べて不純物が混入しにくい方法を用いて金属触媒等により被覆された微粒子を提供することができる。またスパッタリング時の条件（電極間

15      入力電力、真空容器の回転速度、ガス圧等）を制御することにより、被覆される触媒の形状、大きさ（厚さ）、配置、組成を制御することができる。

本発明にかかる他の微粒子は、内部の断面形状が多角形を有する真空容器を、前記断面に対して略垂直方向を回転軸として回転させることにより、該

20      真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させると共に前記微粒子に振動を加えながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜が被覆された微粒子であって、

前記超微粒子又は前記薄膜は金属触媒、酸化物触媒及び複合型触媒の少なくとも一つからなることを特徴とする。

25      この発明によれば、従来と比べて不純物が混入しにくい方法を用いて金属触媒等により被覆された微粒子を提供することができる。また真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させるとともに微粒子に振動を加えながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に金属触媒等を被覆する。このため

スパッタリング中に微粒子は凝集やバレル壁面への付着を起こしにくくなる。従って微粒子の表面に金属触媒等を従来と比べて均一に形成することができる。また振動の大きさや振動を加える時間、周期等を制御することにより、微粒子を部分的に凝集させることも可能であり、形状、大きさ及び配置を自由

5 自由に制御することができる。

本発明にかかる他の微粒子は、内部の断面形状が多角形を有する真空容器を直接または間接的に加熱すると共に、前記断面に対して略垂直方向を回転軸として前記真空容器を回転させることにより、該真空容器内加熱すると共に、前記断面に対して略垂直方向を回転軸として前記真空容器を回転させる

10 ことにより、該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜が被覆された微粒子であって、

前記超微粒子又は前記薄膜は金属触媒、酸化物触媒及び複合型触媒の少なくとも一つからなることを特徴とする。

この発明によれば、従来と比べて不純物が混入しにくい方法を用いて金属触媒等により被覆された微粒子を提供することができる。また真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させると共に微粒子を加熱しながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に金属触媒等を被覆する。このため真空容器内の水分や微粒子表面に吸着した水分は蒸発しやすくなり、スパッタリング

20 グ中に微粒子は凝集しにくくなる。従って微粒子の表面に金属触媒等を従来と比べて均一に形成することができる。また振動の大きさや振動を加える時間、周期等を制御することにより、微粒子を部分的に凝集させることも可能であり、形状、大きさ及び配置を自由に制御することができる。また加熱温度や加熱時間を制御することにより、微粒子表面における金属触媒等の配置、

25 大きさ（厚さ）、組成及び形状を制御することができる。

本発明にかかる他の微粒子は、微粒子の表面に該微粒子の表面より粒径の小さい超微粒子又は超微粒子の集合体が連続または不連続に密着したことを特徴とする。この微粒子、超微粒子及び超微粒子の集合体には触媒作用を有

する物質を適用することができるが、触媒に限定されるものではなく、他の様々な特性をもつ物質を適用することができる。また微粒子の用途として触媒があるが、他の様々な用途に適用することもできる。

この微粒子は、例えば内部の断面形状が多角形を有する真空容器を、前記  
5 断面に対して略垂直方向を回転軸として回転させることにより、該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は超微粒子の集合体が連続または不連続に密着したものである。

また例えば内部の断面形状が多角形を有する真空容器を、前記断面に対し  
10 て略垂直方向を回転軸として回転させることにより、該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させると共に前記微粒子に振動を加えながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は超微粒子の集合体が連続または不連続に密着したものである。

また例えば内部の断面形状が多角形を有する真空容器を直接または間接的  
15 に加熱すると共に、前記断面に対して略垂直方向を回転軸として前記真空容器を回転させることにより、該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は超微粒子の集合体が連続または不連続に密着したものである。

20 超微粒子又は超微粒子の集合体は、例えば金属触媒、酸化物触媒及び複合型触媒の少なくとも一つからなることも可能である。この場合、金属触媒が、Pt、Pd、Rh、Ru、Os、Ir、Re、Au、Ag、Fe、Ni、Ti、Al、Cu、Co、Mo、Mn、Nd、Zn、Ga、Ge、Cd、In、Sn、V、Cr、Zr、Mg、Si、P、S、Ca、Rb、Y、Sb、Pb、  
25 Bi、C、Liからなる群から選ばれた一つであり、酸化物触媒が、上記した群から選ばれた一つの金属の酸化物であり、複合型触媒が、上記した群から選ばれた複数の金属の混合物または合金、上記した群から選ばれた複数の金属それぞれの酸化物の混合物、又は群から選ばれた少なくとも一つの金属

と群から選ばれた少なくとも一つの金属の酸化物との混合物であってもよい。

また上記した微粒子は、一次電池、二次電池、太陽電池、又は燃料電池の電極触媒あるいは電極材料に用いられることも可能である。

#### 5 4. 図面の簡単な説明

図1は、発明に係る実施の形態に用いる多角バレルスパッタ装置の概略を示す構成図である。

図2は、触媒作用を有する物質が薄膜3aとして微粒子3の表面を被覆している様子を示す模式図である。

10 図3(A)は、触媒作用を有する物質が超微粒子3bとして微粒子3の表面を不連続に被覆している様子を示す模式図であり、図3(B)は連続して被覆している様子を示す模式図である。

図4は、触媒作用を有する物質が超微粒子3b及び超微粒子の集合体3cとして微粒子3の表面を被覆している様子を示す模式図である。

15 図5(A)は、スパッタリング前の微粒子(粉体試料)とスパッタリング後の被覆微粒子を示す写真であり、図5(B)は、スパッタリング前の微粒子(粉体試料)とスパッタリング後の被覆微粒子を光学顕微鏡で撮影した写真である。

図6(A)は、Pt被覆した $Al_2O_3$ 微粒子のSEM写真(倍率500倍)  
20 であり、図6(B)は、EDSによるAlの元素マッピングを示す図であり、図6(C)は、EDSによるPtの元素マッピングを示す図である。

図7(A)は、Pt被覆した $Al_2O_3$ 微粒子のSEM写真(倍率5000倍)であり、図7(B)は、EDSによるAlの元素マッピングを示す図であり、図7(C)は、EDSによるPtの元素マッピングを示す図である。

25

#### 5. 発明を実施するための最良の形態

以下、図面を参照して本発明の実施形態について説明する。

図1は、本発明にかかる実施の形態に用いる多角バレルスパッタ装置の概

略を示す構成図である。この多角バレルスパッタ装置は、微粒子（粉体）の表面に、金属触媒、酸化物触媒及び複合型触媒の少なくとも一つを、不純物がない状態又は極めて少ない状態で、微粒子より粒径の小さい超微粒子（ここでの超微粒子とは微粒子より粒径の小さい微粒子をいう）又は薄膜として被覆させるための装置である。

多角バレルスパッタ装置は、微粒子 3 に超微粒子又は薄膜を被覆させる真空容器 1 を有しており、この真空容器 1 は直径 200 mm の円筒部 1 a とその内部に設置された断面が六角形のバレル（六角型バレル）1 b とを備えている。ここで示す断面は、重力方向に対して略平行な断面である。なお、本実施の形態では、六角形のバレル 1 b を用いているが、これに限定されるものではなく、六角形以外の多角形のバレル（例えば 4 ～ 12 角形）を用いることも可能である。

真空容器 1 には回転機構（図示せず）が設けられており、この回転機構により六角型バレル 1 b を矢印のように回転または反転させたり、或いは振り子のように揺することで該六角型バレル 1 b 内の微粒子 3 を攪拌あるいは回転させながら被覆処理を行うものである。前記回転機構により六角型バレルを回転させる際の回転軸は、ほぼ水平方向（重力方向に対して垂直方向）に平行な軸である。また、真空容器 1 内には円筒の中心軸上に触媒作用を有する物質、またはこの物質を反応性スパッタリングで作ることができる物質からなるスパッタリングターゲット 2 が配置されており、このターゲット 2 は角度を自由に変えられるように構成されている。これにより、六角型バレル 1 b を回転または反転させたり、或いは振り子のように揺すりながら被覆処理を行う時、ターゲット 2 を微粒子 3 の位置する方向に向けることができ、それによってスパッタ効率を上げることが可能となる。

ターゲット 2 を構成する物質は、Pt、Pd、Rh、Ru、Os、Ir、Re、Au、Ag、Fe、Ni、Ti、Al、Cu、Co、Mo、Mn、Nd、Zn、Ga、Ge、Cd、In、Sn、V、W、Cr、Zr、Mg、Si、P、S、Ca、Rb、Y、Sb、Pb、Bi、C、Li の金属群から選



ばれた一つ、この金属群に含まれる金属の酸化物のいずれか一つ、この金属群から選ばれた複数の金属の混合物または合金、或いはこの金属群から選ばれた少なくとも一つの金属と金属群に含まれる少なくとも一つの金属の酸化物との混合物である。金属の酸化物としては、例えばTiO<sub>2</sub>、NiO、Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Cu<sub>2</sub>O、ZnO<sub>2</sub>、CdO、Tn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等である。また真空容器1内に配置されるターゲット2は一種類でもよいが複数種類であってもよい。例えばターゲット2として、上記した金属群から選ばれた複数の金属それぞれからなる複数のターゲットを並べて配置してもよい。また上記した金属群から選ばれた一の金属からなるターゲットと、上記した金属群に含まれる金属の酸化物からなるターゲットとを並べて配置してもよい。

そして微粒子3を被覆する物質は、例えばターゲット2を構成する物質である。ターゲット2が複数種類ある場合はこれらの混合物または合金である。またターゲット2が上記した金属群から選ばれた一もしくは複数の金属の混合物または合金から構成されており、かつ反応性スパッタリングが行われる場合、微粒子3を被覆する物質はターゲット2を構成する物質から生成した物質（例えば酸化物）またはこれとターゲット2を構成する物質の混合物である。

真空容器1には配管4の一端が接続されており、この配管4の他端には第1バルブ12の一方側が接続されている。第1バルブ12の他方側は配管5の一端が接続されており、配管5の他端はターボ分子ポンプ（TMP）10の吸気側に接続されている。ターボ分子ポンプ10の排気側は配管6の一端に接続されており、配管6の他端は第2バルブ13の一方側に接続されている。第2バルブ13の他方側は配管7の一端に接続されており、配管7の他端はポンプ（RP）11に接続されている。また、配管4は配管8の一端に接続されており、配管8の他端は第3バルブ14の一方側に接続されている。第3バルブ14の他方側は配管9の一端に接続されており、配管9の他端は配管7に接続されている。

本装置は、真空容器 1 内の微粒子 3 を直接加熱するためのヒータ 17 a と、間接的に加熱するためのヒータ 17 b を備えている。また、本装置は、真空容器 1 内の微粒子 3 に振動を加えるためのバイブレータ 18 を備えている。また、本装置は、真空容器 1 の内部圧力を測定する圧力計 19 を備えている。

5 また、本装置は、真空容器 1 内に窒素ガスを導入する窒素ガス導入機構 15 を備えていると共に真空容器 1 内にアルゴンガスを導入するアルゴンガス導入機構 16 を備えている。また反応性スパッタリングを行えるように、酸素等を導入できるガス導入機構 20 も備えている。また、本装置は、ターゲット 2 と六角型バレル 1 b との間に高周波を印加する高周波印加機構 (図示せず)

10 を備えている。なおターゲット 2 と六角型バレル 1 b との間には直流が印加できるようにもなっている。

次に、上記多角バレルスパッタ装置を用いて微粒子 3 に超微粒子又は薄膜を被覆する多角バレルスパッタ方法について説明する。

まず、六角型バレル 1 b 内に例えば 6 グラムの微粒子 3 を導入する。この

15 微粒子 3 としては例えば 120 mesh の大きさの  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (ニラコ, 純度 99.9%) 粉体を用いるが、これに限定されるものではなく、他の材料、例えば金属粉末、高分子粉末、酸化物粉末、窒化物粉末、炭化物粉末、カーボン粉末またはゼオライト粉体を用いることも可能である。本多角バレルスパッタ方法を用いれば、幅広い材料粉体に、触媒作用を有する物質からなる超微粒

20 子又は薄膜を被覆することが可能である。

次いで、ターボ分子ポンプ 10 を用いて六角型バレル 1 b 内に高真空状態を作り、ヒータ 17 で六角型バレルを例えば 200℃まで加熱しながら、六角型バレル内を例えば  $5 \times 10^{-4}$  Pa に減圧する。その後、アルゴンガス導入機構 16 又は窒素ガス導入機構 15 によりアルゴン又は窒素などの不活性

25 ガスを六角型バレル 1 b 内に導入する。この際の六角型バレル内の圧力は例えば 2 Pa 程度である。場合によっては酸素または水素との混合ガスを六角型バレル 1 b 内に導入しても良い。そして、回転機構により六角型バレル 1 b を 100 W で 30 分間、20 rpm で回転させることで、六角型バレル 1 b

内の微粒子 3 を回転させ、攪拌させる。その際、ターゲットは微粒子 3 の位置する方向に向けられる。その後、高周波印加機構によりターゲット 2 と六角型バレル 1 b との間に高周波を印加することで、微粒子 3 の表面に触媒作用を有する物質をスパッタリングする。このようにして微粒子 3 の表面に触媒作用を有する物質を超微粒子又は薄膜として担持させることができる。

上記実施の形態によれば、六角型バレル自体を回転させることで粉体自体を回転させ攪拌でき、更にバレルを六角型とすることにより、粉体を重力により定期的に落下させることができる。このため、攪拌効率を飛躍的に向上させることができ、粉体を扱う時にしばしば問題となる水分や静電気力による粉体の凝集を防ぐことができる。つまり回転により攪拌と、凝集した粉体の粉砕を同時かつ効果的に行うことができる。また六角型バレル 1 b 壁面に微粒子が付着しにくくなる。従って、粒径の非常に小さい微粒子に、触媒作用を有する物質からなる該微粒子より粒径が更に小さい超微粒子又は薄膜を被覆することが可能となる。具体的には、粒径が 10 nm 以上 10  $\mu$ m 以下の微粒子に、触媒作用を有する物質からなる超微粒子又は薄膜を被覆することが可能となる。ここで薄膜及び超微粒子に含まれる不純物は従来方法で調製された触媒と比べて極めて少ないか、またはない。なお超微粒子は、連続的に微粒子の表面に付着する場合もあるし、単体又は集合体として不連続に微粒子の表面に付着する場合もある。

図 2 は、触媒作用を有する物質が薄膜 3 a として微粒子 3 の表面を被覆している様子を示す模式図である。例えば遅い堆積速度、高い温度で微粒子 3 の表面に触媒作用を有する物質をスパッタリングにより堆積させると、微粒子 3 の表面に薄膜 3 a が形成される。

図 3 (A) は、触媒作用を有する物質が超微粒子 3 b として微粒子 3 の表面を不連続に被覆している様子を示す模式図であり、図 3 (B) は連続して被覆している様子を示す模式図である。図 4 は、触媒作用を有する物質が超微粒子 3 b 及び超微粒子の集合体 3 c として微粒子 3 の表面を被覆している様子を示す模式図である。例えば速い堆積速度で微粒子 3 の表面に触媒作用

を有する物質をスパッタリングにより堆積させるか、又はスパッタリング時間を短くする、または間欠的にスパッタリングを行うと、微粒子 3 の表面に超微粒子 3 b 及び超微粒子の集合体 3 c が形成される。更にガス圧によっても微粒子 3 の表面に堆積される物質の形状が異なる。

- 5      このようにスパッタリング条件を変更することで、触媒作用を有する物質が微粒子 3 の表面を被覆する状態が変化する。また、微粒子が合金の場合、スパッタリング条件を変更することで組成を変化させることも可能である。

また、本実施の形態では、真空容器 1 の外側にヒータ 1 7 a を、ターゲット 2 のターゲットカバーにヒータ 1 7 b をそれぞれ取り付けており、これら  
10   ヒータ 1 7 a, b により六角型バレル 1 b を 7 0 0 °C まで加熱することができる。このため、真空容器 1 の内部を真空にする際、ヒータ 1 7 a, b で六角型バレル 1 b を加熱することにより、該六角型バレル 1 b 内や微粒子 3 等に吸着している水分を気化させ排気することができる。従って、粉体を扱う時に問題となる水を六角型バレル 1 b 内から除去することができるため、粉体の  
15   凝集をより効果的に防ぐことができる。またスパッタリング時の加熱温度や加熱時間を制御することにより、微粒子 3 を被覆している物質の形状、大きさ、配置、組成を制御することができる。

また、本実施の形態では、真空容器 1 の外側にバイブレータ 1 8 を取り付けており、このバイブレータ 1 8 により六角型バレル内の微粒子 3 に振動を  
20   加えることができる。これにより、粉体を扱う時に問題となる凝集をより効果的に防ぐことが可能となる。また六角型バレル壁面に付着した微粒子 3 を落とすことができるため、より均一な被覆が可能になる。

このように製造された微粒子は、工業用触媒、例えば自動車排ガス触媒（三元触媒）、水素化分解触媒、脱臭触媒、選択水素化触媒、脱水素触媒、改質触  
25   媒、脱硫触媒、脱硝触媒（脱 N o x 触媒）、各種重合触媒、廃水処理触媒等の様々な触媒に用いることができる。また一次電池、二次電池、太陽電池、又は燃料電池の電極触媒あるいは電極材料として適用できることは言うまでもない。この触媒は、微粒子の表面に触媒作用を有する物質を被覆したため、

触媒としての表面積が大きくなる。また触媒作用を有する物質の量は従来と比べて少なくてもよい。従って同一の能力を得るための触媒のコストは低くなる。また従来方法と異なり触媒作用を有する物質を水溶液にする必要がないため、様々な種類の物質を微粒子に被覆することができ、その形状、大きさ、  
5 配置、組成も様々に制御することができる。

次に、 $Al_2O_3$ 微粒子の表面に触媒作用を有する物質であるPtを上記多角バレルスパッタ方法により被覆した試料（被覆微粒子）の分析結果について説明する。

図5（A）はスパッタリング前の微粒子（ $Al_2O_3$ 粉粉体試料）とスパッタリング後の被覆微粒子を示す写真である。図5（A）に示すように、スパッタリング前の $Al_2O_3$ 粉体は白く透明感があるが、スパッタリング後の被覆微粒子は明らかに金属光沢を有していることがわかる。また、スパッタリング後の被覆微粒子には白色の粒子が認められないことから、全ての粒子に均一にPtが被覆していると考えられる。  
10

そこで被覆したPtの形態を調べる為に粉体表面をSEM（倍率500倍）により観察した。この観察結果を図6に示す。  
15

図6（A）は、Pt被覆した $Al_2O_3$ 微粒子のSEM写真（倍率500倍）である。図6（A）において、粒子は四角柱で平坦な面と鋭角なエッジからなっており、スパッタリングにより形成されることがある凹凸は認められない。  
20

Pt被覆した $Al_2O_3$ 微粒子をEDSにより元素分析した。この分析結果を図6（B）、（C）に示す。図6（B）は、EDSによるAlの元素マッピングを示す図であり、図6（C）は、EDSによるPtの元素マッピングを示す図である。

図6（B）によれば、Al元素は粒子全体にわたって均一に分布していることが分かる。なお、粒子側面のAl元素の濃度が薄いのは、面が傾いている為であると推測される。一方、図6（C）によれば、Pt元素はAl元素ほど濃くはないが、やはり粒子全体に均一に検出されている。  
25

さらに粒子表面上に被覆したPtの形態を詳しく調べる為に、更に高倍率（5000倍）で試料表面を観察した。この観察結果を図7に示す。

図7(A)は、Pt被覆した $Al_2O_3$ 微粒子のSEM写真(倍率5000倍)である。図7(A)のSEM写真において左側のコントラストの明るい方が  
5 粒子表面である。写真より粒子の表面は極めて平坦であることがわかる。

Pt被覆した $Al_2O_3$ 微粒子をEDSにより元素分析した。この分析結果を図7(B)、(C)に示す。図7(B)は、EDSによるAlの元素マッピングを示す図であり、図7(C)は、EDSによるPtの元素マッピングを示す図である。図7(B)によれば、Alは粒子表面の形状と同じ様に均一  
10 に分布していることがわかる。図7(C)によれば、PtはAlに比べると色が薄いものの、粒子表面に均一に分布しているといえる。また粒子のエッジ部分の先端までPtが被覆されていることがわかる。

以上の結果より、観察した微粒子3において、Ptは膜として微粒子表面を被覆していることが明らかとなった。この結果は同時に調製した他の幾つ  
15 かの微粒子3を観察しても同じであるため、同時に調製した全微粒子が均一なPt膜で覆われたと言える。

また微粒子3を被覆しているPt膜を王水で溶解し、Pt膜を構成する物質をICPで分析したが、Pt以外はまったく検出できなかった。このように本実施形態ではスパッタリング法を用いているため、微粒子の表面を被覆  
20 する触媒作用を有する物質は不純物が全くないか、あったとしても極めて微量である。従って従来の触媒と比べて高活性な触媒となる。

なお、本発明は上述した実施形態に限定されるものではなく、本発明の主旨を逸脱しない範囲内で種々変更して実施することが可能である。

例えば上記実施の形態では、バイブレータ18により六角型バレル内の微粒子3に振動を加えているが、バイブレータ18の代わりに、又は、バイブレータ18に加えて、六角型バレル内に棒状部材を収容した状態で該六角型バレルを回転させることにより、微粒子3に振動を加えることも可能である。  
25 これにより、粉体を扱う時に問題となる凝集をより効果的に防ぐことが可能

となる。

## 請 求 の 範 囲

1. 内部の断面形状が多角形を有する真空容器を、前記断面に対して略垂直方向を回転軸として回転させることにより、該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微  
5 粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜が被覆された微粒子であって、

前記超微粒子又は前記薄膜は金属触媒、酸化物触媒及び複合型触媒の少なくとも一つからなることを特徴とする微粒子。

2. 内部の断面形状が多角形を有する真空容器を、前記断面に対して略垂直方向を回転軸として回転させることにより、該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させると共に前記微粒子に振動を加えながらスパッタリングを行  
10 うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜が被覆された微粒子であって、

前記超微粒子又は前記薄膜は金属触媒、酸化物触媒及び複合型触媒の少なくとも一つからなることを特徴とする微粒子。

3. 内部の断面形状が多角形を有する真空容器を直接または間接的に加熱すると共に、前記断面に対して略垂直方向を回転軸として前記真空容器を回転させることにより、該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらス  
15 パッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜が被覆された微粒子であって、

20 前記超微粒子又は前記薄膜は金属触媒、酸化物触媒及び複合型触媒の少なくとも一つからなることを特徴とする微粒子。

4. 微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は超微粒子の集合体が連続または不連続に密着したことを特徴とする微粒子。

5. 請求項4に記載の微粒子は、内部の断面形状が多角形を有する真空容器を、前記断面に対して略垂直方向を回転軸として回転させることにより、該  
25 真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は超微粒子の集合体が連続または不連続に密着したものであることを特徴とする微粒子。



6. 請求項4に記載の微粒子は、内部の断面形状が多角形を有する真空容器を、前記断面に対して略垂直方向を回転軸として回転させることにより、該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させると共に前記微粒子に振動を加えながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は超微粒子の集合体が連続または不連続に密着したものであることを特徴とする微粒子。

7. 請求項4に記載の微粒子は、内部の断面形状が多角形を有する真空容器を直接または間接的に加熱すると共に、前記断面に対して略垂直方向を回転軸として前記真空容器を回転させることにより、該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は超微粒子の集合体が連続または不連続に密着したものであることを特徴とする微粒子。

8. 前記超微粒子又は超微粒子の集合体は、金属触媒、酸化物触媒及び複合型触媒の少なくとも一つからなることを特徴とする請求項4乃至7のいずれか一項に記載の微粒子。

9. 前記金属触媒が、Pt、Pd、Rh、Ru、Os、Ir、Re、Au、Ag、Fe、Ni、Ti、Al、Cu、Co、Mo、Mn、Nd、Zn、Ga、Ge、Cd、In、Sn、V、W、Cr、Zr、Mg、Si、P、S、Ca、Rb、Y、Sb、Pb、Bi、C、Liからなる群から選ばれた一つであり、

前記酸化物触媒が、前記群から選ばれた一つの金属の酸化物であり、

前記複合型触媒が、前記群から選ばれた複数の金属の混合物または合金、前記群から選ばれた複数の金属それぞれの酸化物の混合物、あるいは前記群から選ばれた少なくとも一つの金属と前記群から選ばれた少なくとも一つの金属の酸化物との混合物であることを特徴とする請求項1乃至3、8のいずれか一項に記載の微粒子。

10. 前記微粒子は、一次電池、二次電池、太陽電池、又は燃料電池の電極触媒あるいは電極材料に用いられることを特徴とする請求項1乃至9のい

れか一項に記載の微粒子。

1

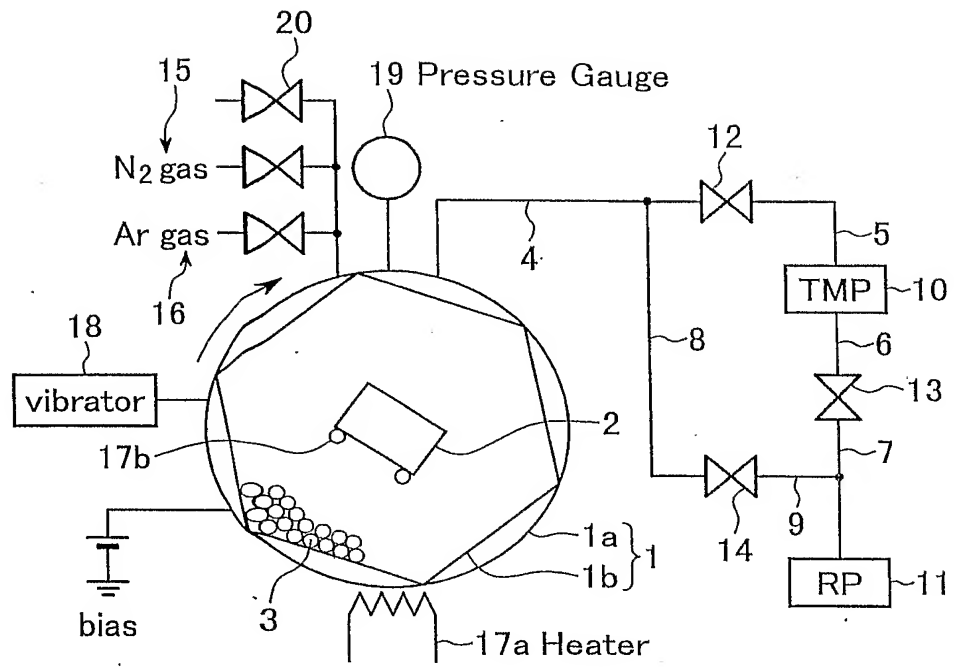


図 2

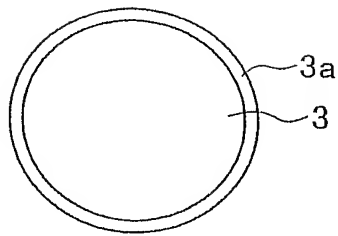


図 3

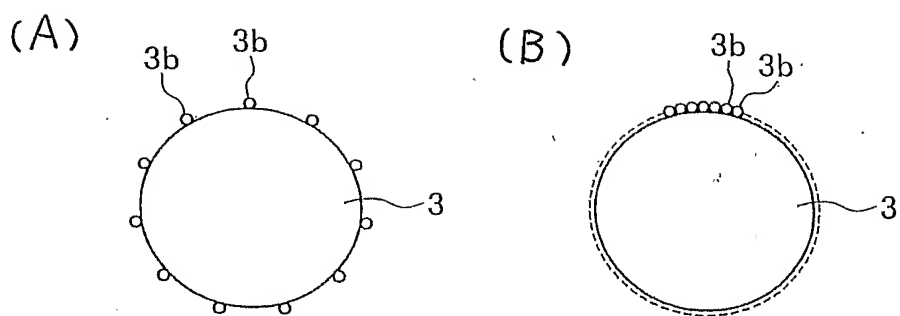


図 4

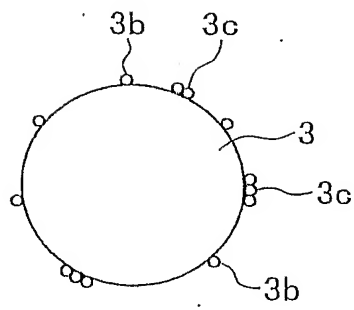
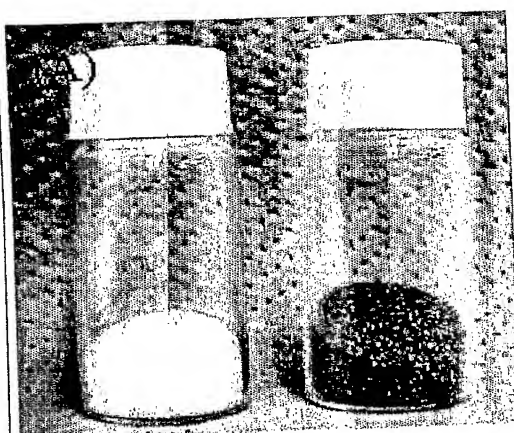


図 5



(B)

図 6

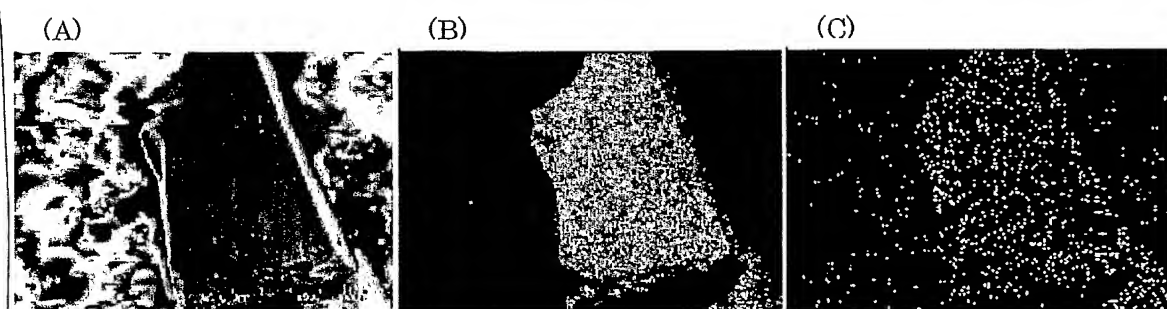
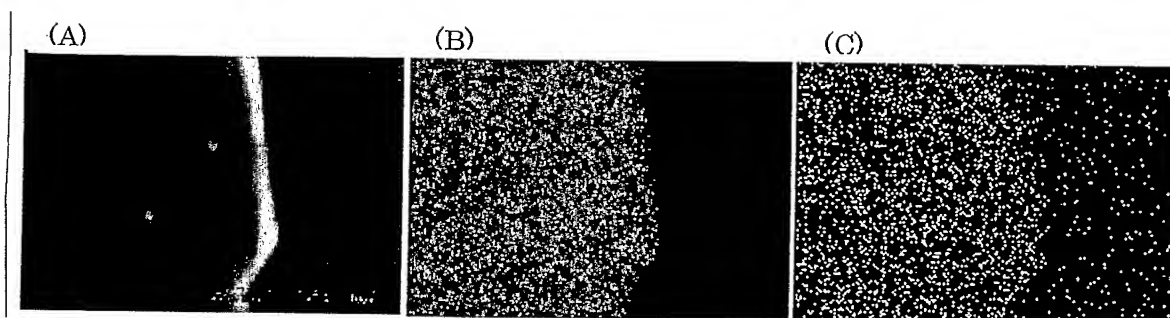




図 7



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005610

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C23C14/14, C23C14/34, B01J37/02, H01M4/88

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C23C14/14, C23C14/34, B01J37/02, H01M4/88

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (DIALOG), JSTPlus (JOIS)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7-53272 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 28 February, 1995 (28.02.95), Claim 1; Par. Nos. [0033] to [0046], [0071] to [0072], [0124] & US 6024909 A	1-10
Y	JP 2-153068 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 12 June, 1990 (12.06.90), Page 1, lower left column, line 5 to page 2, upper right column, line 8; page 4, upper right column, lines 14 to 17 & EP 345795 A	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 May, 2005 (31.05.05)

Date of mailing of the international search report

21 June, 2005 (21.06.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005610

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-187115 A (Freund Industrial Co., Ltd.), 10 July, 2001 (10.07.01), Claim 1; Par. No. [0022] & US 2001/0005521 A1	1-10
Y	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 92407/1988 (Laid-open No. 14360/1990) (Nisshin Steel Co., Ltd.), 29 January, 1990 (29.01.90), Page 4, lines 1 to 4 (Family: none)	3, 7
Y	JP 2003-80077 A (Denso Corp.), 18 March, 2003 (18.03.03), Claims 1 to 15; Par. No. [0001] & US 2003/0004054 A1	10
P, X	JP 2004-250771 A (Takayuki ABE), 09 September, 2004 (09.09.04), Claims 1 to 19; Par. No. [0058] & WO 2004/059031 A1	1-10

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C23C14/14, C23C14/34, B01J37/02, H01M4/88

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C23C14/14, C23C14/34, B01J37/02, H01M4/88

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (DIALOG), JSTPlus (JOIS)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 7-53272 A (工業技術院長) 1995.02.28, 請求項1, 段落【0033】-【0046】, 【0071】-【0072】, 【0124】 & US 6024 909 A	1-10
Y	J P 2-153068 A (日新製鋼株式会社) 1990.06.12, 第1頁左下欄第5行-第2頁右上欄第8行, 第4頁右上欄第14行-第17行 & EP 345795 A	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31.05.2005

国際調査報告の発送日

21.6.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

田中 則充

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

9730

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2001-187115 A (フロイント産業株式会社) 2001. 07. 10, 請求項1, 段落【0022】 & U S 2 001/0005521 A1	1-10
Y	日本国実用新案登録出願63-92407号(日本国実用新案登録 出願公開2-14360号)の願書に添付した明細書及び図面の内 容を記録したマイクロフィルム(日新製鋼株式会社) 1990. 01. 29, 第4頁第1行-第4行(ファミリーなし)	3, 7
Y	J P 2003-80077 A (株式会社デンソー) 2003. 03. 18, 請求項1-15, 段落【0001】 & U S 2003/0004054 A1	10
P, X	J P 2004-250771 A (阿部 孝之) 2004. 09. 09, 請求項1-19, 段落【0058】 & W O 2004/059031 A1	1-10